

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 33/113

B01J 19/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132275.3

[43] 公开日 2001 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1288856A

[22] 申请日 2000.11.14 [21] 申请号 00132275.3

[71] 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市北三环东路 15 号

[72] 发明人 陈建峰 郭 锴 郭 奋 贾 宏

[74] 专利代理机构 北京北化大专利事务所

代理人 卢国楷

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 碳化反应制备纳米二氧化硅的方法

[57] 摘要

本发明碳化反应制备纳米二氧化硅的方法涉及一种以水玻璃和二氧化碳为主要原料制备超细二氧化硅的方法。在原料中还加有絮凝剂和表面活性剂助剂，碳化反应在超重力反应器的高速旋转填充床内进行，能强化传质过程，提高转化率，缩短碳化反应时间，得到高质量的纳米二氧化硅产品。

ISSN 1008-4274

001114

## 权 利 要 求 书

1、一种碳化反应制备纳米二氧化硅的方法，是以水玻璃和二氧化碳气体为原料，水玻璃经水稀释与二氧化碳气体在反应器中进行碳化反应，反应后再经过酸化、保温陈化、洗涤过滤、干燥、研磨得到产物，其特征在于：

(1) 反应器为超重力反应器，反应液经液体进口管进入超重力反应器的旋转填充床内腔，经喷头淋洒在填充床内缘上，反应气体经气体进口管切向进入填充床外缘，由填充床外缘进入填料，碳化反应过程中，反应液由液体出口再返回液体入口进入旋转填充床，形成不断循环反应；

(2) 水玻璃溶液的比重为 7.5-12 °Be'；

(3) 在原料中还加有絮凝剂和表面活性剂助剂，絮凝剂/水玻璃溶液固含量=11%-31% (重量)；表面活性剂/水玻璃溶液=2%-4% (体积)。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：旋转填充床的床层转速为 800~2000rpm。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：二氧化碳气体为纯二氧化碳气体或二氧化碳含量大于 20% (体积) 的混合气体。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：助剂中絮凝剂为氯化钠，氯化钠溶于水中使用，浓度为 6%-30% (重量)。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：助剂中表面活性剂为丙三醇、三乙醇胺或乙醇。

## 说 明 书

## 碳化反应制备纳米二氧化硅的方法

本发明涉及一种以水玻璃和二氧化碳为原料制备纳米二氧化硅的方法，碳化反应在超重力反应器内超重力条件下进行。

俗称白炭黑的二氧化硅 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 是一种重要的无机化工原料。由于具有耐酸、耐碱、耐高温、化学性质稳定等特点，多用作补强填料。超细二氧化硅粒径在 1-100nm 范围内，由于其颗粒尺度小，比表面积大，表面硅醇基和活性硅烷键能形成强弱不等的氢键结合等特点，从而具有良好的电气绝缘性、吸湿性、消光性和分散性等特殊性能，因而在橡胶、涂料、塑料、造纸、油墨、日用化学品等各种领域中有着广泛用途。

二氧化硅的生产方法有多种，碳化法是目前生产二氧化硅的一种成熟方法，该方法是以水玻璃和二氧化碳为原料先进行碳化反应，再经过酸化、陈化、过滤、洗涤、干燥、粉碎得到产物。这种方法虽然原料易得，工艺简单，操作容易，成本低廉。但这种方法生产的产品一般颗粒较大、粒度分布不均匀，纯度不高。在碳化法制备二氧化硅的工艺过程中，碳化工序是直接影响产品质量的重要环节，碳化反应器是一关键设备。在“碳化法生产白碳黑的工程分析”（《无机盐化工》1998 年第 2 期）一文报导了在带搅拌的釜式反应器进行碳化反应，搅拌速度 200 转/分，速度过高容易引起流体的飞溅，不但不会促进反应，反而会变坏。反应需要 6 小时，结束后 pH 值为 9~10，转化率很低（71.5%），要使转化率提高到 95% 反应时间需 95.6 小时。在“窑气鼓泡塔碳化法生产白碳黑的工艺探讨”（《无机盐工业》1988 年第 2 期）一文中报导了鼓泡塔碳化反应，它与传统的搅拌反应釜相比较，虽然简化了装置又提高了处理料液得能力，但反应时间也需要 4~5 小时。

本发明的目的是提供一种能缩短碳化反应时间制备高质量纳米二氧化硅的方法，该方法提出碳化反应器采用超重力反应器，并在原料中加入助剂，不仅能缩短碳化反应时间、提高效率而且还能提高产品质量。

通常碳化法制备二氧化硅是以水玻璃和二氧化碳气体为原料，水玻璃用水稀释后与二氧化碳气体在反应器中进行碳化反

应，反应过程中反应液的 pH 值不断减小，当反应液 pH 值减小到一定程度后，其变化变得极其缓慢，停气结束反应，再用酸调节 pH 值进行酸化、保温陈化得到沉淀二氧化硅，再经过洗涤过滤、干燥、研磨过筛得到二氧化硅产品。

本发明的碳化反应器为超重力反应器，反应液经液体进口管进入超重力反应器的旋转填充床内腔，经喷头淋洒在填充床内缘上，反应气体经气体进口管切向进入填充床外缘，由填充床外缘进入填料，碳化反应过程中，反应液由液体出口再返回液体入口进入旋转填充床，形成不断循环反应，水玻璃溶液的比重为 7.5-12°Be'，在原料中还加有絮凝剂和表面活性剂助剂，絮凝剂/水玻璃溶液固含量=11%-31%（重量）；表面活性剂/水玻璃溶液=2%-4%（体积）。旋转填充床的床层转速为 800~2000rpm。二氧化碳气体为纯二氧化碳气体或二氧化碳含量大于 20%（体积）的混合气体。助剂中絮凝剂为氯化钠，氯化钠溶于水中，浓度为 6%-30%（重量）。助剂中表面活性剂为丙三醇、三乙醇胺或乙醇。

本发明制备二氧化硅的步骤如下：

(1)选择  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  模数为 3.1-3.2， $\text{SiO}_2$  含量为 27%-28%（重量）的工业级水玻璃，加水稀释至比重为 6-13°Be'水玻璃溶液；

(2)将配备好的水玻璃溶液 10 升置于超重力反应器中，升温至 60℃左右时，加入与水玻璃溶液固含量比为 11%-31%的絮凝剂  $\text{NaCl}$ （浓度为 6%-30%）和与水玻璃溶液体积比为 1%-5%的表面活性剂；

(3)搅拌并升温，保持反应温度为 60-90℃；

(4)待温度稳定后，开启料液循环泵并通入二氧化碳气体（纯气体或混合气体），进行水玻璃碳化反应；

(5)当反应液 pH 值变化极其缓慢时，停止进气结束反应；

(6)用盐酸调节产品液的 pH 值在 4-5 范围内，经陈化，其沉淀为二氧化硅；

(2)将以上制得的沉淀过滤，用蒸馏水洗涤；

(3)将洗净后的沉淀干燥，控制其加热减量为 5-8%，灼烧减量 <7%，并将烘干后的沉淀粉碎，过筛制得超细二氧化硅产品。

本发明所采用的超重力反应器是本发明申请人研制的旋转床超重力场装置（例如：带有轴吸装置的旋转床超重力场装置，中国专利 92100093.6；错流旋转床超重力场装置，中国专利 95107423.7）。由于采用了超重力反应器，液体从进液口经液体分布器，进入反应器内旋转填充床的多孔填料层内缘上，因液体受到旋转填充床内填料的作用，周向速度增加，所产生的离心力将其推向填料层外缘，二氧化碳气由气体进口管切向进入旋转填充床外缘，在气体压力的作用下由填料层外缘处进入填料，总体气液两相呈逆向流动。完成传质与反应过程的气体由旋转填充床中心的气体出口管引出，离开超重力反应器。液体经过填料被旋转填充床抛到反应器壁汇集后从液体出口管离开超重力反应器，再经料液循环泵打回反应器的进液口，不断与二氧化碳气体在超重力反应器中的旋转填充床内发生反应。当反应液的 pH 值几乎不再变化时停止供气，结束反应。以后与常规的碳化反应的后处理工序一样。

本发明采用了超重力碳化反应器，由于超重力反应器内的旋转填充床旋转从而形成一种稳定、强大的超重力环境，在这种环境下，液体在高分散、高湍动、强混合以及界面急速更新的情况下同气体以极大的相对速度在弯曲的孔道中逆向接触，增大了接触面积，极大的强化了传质过程，提高了转化率。同时，大大缩短了碳化反应时间，提高了生产效率，使生产周期缩短。实验表明，当二氧化碳气体含量为 20%（体积），总气体流量在  $1\text{m}^3/\text{h}$  条件下，碳化反应时间小于 1 小时；如果提高总气体流量或提高二氧化碳气体浓度，反应时间还会大大缩短。另外，超重力环境强化了微观混合和微观反应效应，使得产品超细化，并且在原料中加入了絮凝剂和表面活性剂等助剂能阻止二氧化硅粒子团聚，使产品达到纳米级水平。本发明制备的二氧化硅产品经透射电子显微镜测试（TEM）、X-射线衍射测试（XRD）、红外光谱测试（IR）的结果表明：产品纯度高，粒度分布均匀，平均粒径为 15-30 纳米，具有球形形状，比表面积大。

本发明在碳化反应时所用的二氧化碳气体可以是工业级的纯二氧化碳或是二氧化碳含量大于 20%（体积）的混合气体，因而可以利用某些工业生产的废气为气体原料，具有环保意义。

用本发明方法所制得的二氧化硅达到国家 GB10517-89 标准，其技术指标如下：

|                 |                          |
|-----------------|--------------------------|
| 二氧化硅（干基）：       | >98%                     |
| 晶型结构：           | 无定形                      |
| BET 表面积：        | 100-210m <sup>2</sup> /g |
| 加热减量（2h/105℃）：  | 6.0-7.0%(重量)             |
| 灼烧减量（2h/1000℃）： | 5.0-6.0%(重量)             |
| pH 值：           | 6.3-7.5                  |
| DBP 吸收值         | 2.5-3.0ml/g              |
| 视比重：            | 0.085-0.110g/ml          |
| 钠含量：            | <0.5%(重量)                |
| 铝含量：            | <0.1%(重量)                |
| 其余杂质：           | <1%(重量)                  |

### 实施例 1

按照水玻璃：水=1：6（体积比）的比例配制比重为 7.5 °Be' 的硅酸钠溶液 10 升，过滤去杂质后置于超重力反应器中，升温至 60℃时，从加料口加入盐溶液（60g 氯化钠溶于 1 升水中，氯化钠与水玻璃溶液的固含量重量比为 11%）和 0.2 升三乙醇胺（是水玻璃溶液体积 2%），不断搅拌，旋转填充床床层转速为 2000rpm。保持反应温度在 60-90℃稳定后，开启料液循环泵，同时通入纯二氧化碳气，气体流量为 0.80m<sup>3</sup>/h。反应时间为 16 分钟，加盐酸调节反应后液体的 pH 值为 5，保温（60-90℃）陈化 90 分钟。将滤浆抽滤，滤饼用蒸馏水洗涤 3-4 次。洗净的沉淀产品置于 110-115℃烘箱内烘干 6 小时，烘干后的沉淀粉碎成 400 目的成品。超细二氧化硅产品的一次粒子的平均粒径为 15 纳米，比表面积 BET=210m<sup>2</sup>/g，碳化反应的转化率为 85%。

### 实施例 2

除下述变化外，其余条件同实施例 1。

旋转填充床床层转速为 800rpm，所用的表面活性剂为 0.30 升乙醇（是水玻璃溶液体积 3%），碳化反应时间为 22 分钟，陈化 pH 值为 4。沉淀产品的一次粒子的平均粒径为 30 纳米，90% 粒子的粒径在 22~28 纳米范围内，比表面积 BET =136 m<sup>2</sup>/g。

## 实施例 3

除下述变化外，其余条件同实施例 1。

按水玻璃：水=1: 5（体积比）的比例配制比重为 8.7 °Be'浓度的水玻璃溶液，旋转填充床床层转速为 1500rpm，絮凝剂为盐溶液（120g 氯化钠溶于 1 升水中，氯化钠/水玻璃溶液的固含量重量比为 18.6%）和表面活性剂为 0.25 升的丙三醇完成碳化反应。沉淀产品的一次粒子的平均粒径为 24 纳米，90% 粒子的粒径在 17~21 纳米范围内，比表面积 BET=181 m<sup>2</sup>/g。

## 实施例 4

除下述变化外，其余条件同实施例 1。

水玻璃：水=1: 3（体积比）的比例配制比重为 12 °Be'的硅酸钠溶液 10 升，絮凝剂（300g 氯化钠溶于 1 升水中，氯化钠与水玻璃溶液的固含量重量比为 31%）和表面活性剂 0.40 升三乙醇胺，陈化 pH 值为 4，沉淀产品的一次粒子的平均粒径为 30 纳米，95% 粒子的粒径在 18~28 纳米范围内。

## 实施例 5

除下述变化外，其余条件同实施例 3。

总气体流量为 2.0 m<sup>3</sup>/h, 其中二氧化碳气体流量为 0.8m<sup>3</sup>/h，占体积数 40%，空气体积流量为 1.2 m<sup>3</sup>/h。旋转填充床床层转速为 1200rpm，碳化反应时间为 20 分钟，沉淀产品的一次粒子的平均粒径为 30，90% 以上粒子的粒径在 20~26 纳米范围内，比表面积达 152m<sup>2</sup>/g。